

98 G-021
AN

(9)

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11)

N° de publication :
(A n'utiliser que pour
le classement et les
commandes de reproduction).

2.202.107

(21)

N° d'enregistrement national

(A utiliser pour les paiements d'annuités,
les demandes de copies officielles et toutes
autres correspondances avec l'I.N.P.I.)

73.30465

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

1^{re} PUBLICATION

(22)

Date de dépôt

22 août 1973, à 15 h 26 mn.

(41)

Date de la mise à la disposition du
public de la demande.....

B.O.P.I. — «Listes» n. 18 du 3-5-1974.

(51)

Classification internationale (Int. Cl.)

C 08 f 1/28; B 01 j 11/84; C 08 f 3/00;
C 09 k 3/00.

(71)

Déposant : SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V., résidant
aux Pays-Bas.

(73)

Titulaire : *Idem* (71)

(74)

Mandataire : Cabinet Regimbeau, Corre, Paillet, Martin et Schrimpf.

(54)

Composition à base de trichlorure de titane.

(72)

Invention de :

(33) (32) (31)

Priorité conventionnelle : *Demande de brevet déposée en Grande-Bretagne le 6 octobre 1972,
n. 46.222/1972 au nom de Shell Internationale Research Maatschappij N.V.*

La présente invention concerne un procédé pour la préparation d'une composition à base de trichlorure de titane utilisable dans la polymérisation d'hydrocarbures non saturés, les compositions ainsi préparées, leur utilisation dans des polymérisations et les polymères ainsi obtenus.

D'après le brevet E.U.A. N° 1 120 079, il est connu de préparer une composition à base de $TiCl_3$ en ajoutant du $TiCl_4$ à un trialkoylaluminium à une température inférieure à $243^\circ K$ et en portant ensuite la température au-dessus de $353^\circ K$. Avec ce catalyseur très actif, des 1-alcènes, en particulier le propène, peuvent être polymérisés pour donner des produits stéréospécifiques ayant une masse volumique apparente élevée, ce qui permet de fortes concentrations de polymère à l'état de bouillie dans un diluant. On a trouvé, toutefois, que les particules de polymère peuvent avoir une forme irrégulière, avec pour résultat une fluidité insuffisante de la poudre de polymère. De plus, une telle poudre est constituée principalement de très fines particules, donnant une poudre qui forme une poussière. Ces propriétés constituent un inconvénient dans la manipulation dans l'installation si la poudre de polymère doit être vendue telle quelle, c'est-à-dire sans traitement préalable dans une boudineuse pour formation d'éléments extrudés.

On a maintenant trouvé un procédé pour la préparation d'une composition à base de $TiCl_3$ qui permet la préparation de polymères stéréospécifiques d'alcènes ne formant pas de poussière, ayant une masse volumique apparente élevée, avec un haut rendement. Ce procédé comprend les étapes suivantes : (a) réduction de tétrachlorure de titane par addition d'au moins 0,9, de préférence au moins 0,95 et de préférence de 2,2 à 3,35 parties molaires de tétrachlorure de titane à 1 partie molaire de trialkoylaluminium à une température inférieure à $220^\circ K$, (b) élévation de la température à une valeur comprise entre 220 et $270^\circ K$, (c) addition dans cet intervalle de température d'une quantité supplémentaire de tétrachlorure de titane représentant au moins 5 % du $TiCl_4$ utilisé dans l'étape (a) et réglage, si nécessaire, de la quantité totale de monohalogénure de dialkoylaluminium de manière qu'on obtienne un rapport molaire du $TiCl_4$ à l'halogénure de dialkoylaluminium compris entre 2:1 et 1:2,

en particulier entre 2:1 et 1:1,2 et (d) élévation ensuite de la température au-dessus de 290°K.

L'étape (a) est conduite à une température inférieure à 220°K, commodément dans des diluants ou solvants inertes. La température peut être aussi basse que de 120°K, un intervalle préféré étant celui de 150 à 210°K. Avant l'introduction de TiCl_4 et de AlR_3 , le récipient à réaction, y compris son couvercle, est de préférence refroidi à la température de réaction désirée inférieure à 220°K. Les diluants et solvants sont habituellement des hydrocarbures saturés qui sont liquides à la température de réaction (T) désirée, comme le pentane, l'hexane et l'heptane. Des hydrocarbures aliphatiques et leurs mélanges sont préférés. Le point d'ébullition atmosphérique du diluant ou solvant est de préférence compris entre 290 et 400°K. En particulier dans la partie inférieure de l'intervalle de température de réaction, c'est-à-dire au-dessous de 180°K, on utilise commodément des alcanes ayant un point de congélation (sous la pression atmosphérique) au-dessous de $(T-5)^\circ\text{K}$ et ayant au moins deux atomes d'hydrogène fixés sur le même atome de carbone ou sur des atomes de carbone différents voisins des atomes de carbone terminaux de la plus longue chaîne de carbone. Le point de congélation de ces alcanes est de préférence au-dessous de $(T-15)^\circ\text{K}$. Des exemples de diluants utilisables aux basses températures sont le n-butane, le 2-méthylbutane et le n-pentane.

Le TiCl_4 doit être ajouté progressivement au trialkylaluminium (AlR_3). La vitesse d'addition est déterminée principalement par la vitesse à laquelle la chaleur de réaction peut être dissipée. Toutefois, même quand le refroidissement est suffisant pour maintenir les basses températures, la vitesse d'addition aura une influence sur les propriétés du TiCl_3 formé. Il est avantageux que l'addition soit prolongée à une période d'au moins 15 minutes, de préférence comprise entre 0,5 et 5 heures. Le TiCl_4 peut être ajouté sous la forme d'un courant continu, mais il est ajouté d'une manière plus satisfaisante goutte à goutte par pulvérisation ou ruissellement.

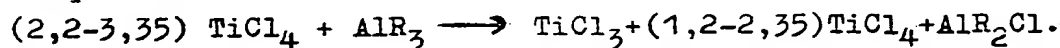
Une agitation énergique du mélange réactionnel est souhaitable. Généralement, la puissance spécifique d'agitation

déterminée après achèvement de l'addition de TiCl_4 doit être maintenue entre 50 et 2000 watts par mètre cube (du contenu liquide du réacteur), en particulier entre 80 et 800 W/m^3 . La puissance d'agitation est déterminée par mesure du couple du
 5 moteur d'entraînement et de la vitesse du rotor, comme décrit dans Chemical Engineering Progress 46 (1950) 395-404 et 467-477. Il est recommandé qu'il n'y ait pas de déflecteurs dans le ré-
 cipient à réaction. De préférence, on utilise des agitateurs à grande vitesse, par exemple des agitateurs-turbine, qui ba-
 10 layent un volume de moins de 10 % du volume intérieur du réci-
 pient et tournent avec une vitesse des extrémités de plus de $0,5 \text{ m/s}$.

Dans l'étape (a), de préférence de 2,3 à 2,85 parties molaires de TiCl_4 et une partie molaire de AlR_3 sont mises en
 15 contact au-dessous de 220°K . Des concentrations initiales utilisables du AlR_3 sont comprises entre 0,1 et 3, en particulier entre 0,5 et 1 mole par litre. Le TiCl_4 , également, est de pré-
 férence ajouté sous la forme d'une solution dans un alcane li-
 quide, commodément à une concentration comprise entre 1 et 3
 20 moles par litre. Avant d'être ajouté, le TiCl_4 dilué peut être refroidi, mais de préférence pas au-dessous de 210°K , de manière à empêcher toute précipitation de TiCl_4 solide.

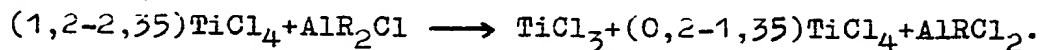
Dans l'étape (b), la température du mélange de réac-
 tion de l'étape (a) est portée à une valeur comprise entre 220
 25 et 270°K , de préférence entre 230 et 255°K . Il est souhaitable de maintenir la puissance spécifique d'agitation durant les
 étapes (b), (c) et (d) comprise dans l'intervalle indiqué de
 50 à 2000 W/m^3 .

A des températures inférieures à 220°K , la réduction
 30 de par exemple 2,2 à 2,35 parties molaires de TiCl_4 par 1 par-
 tie molaire de trialcoylaluminium se produit généralement selon
 l'équation :

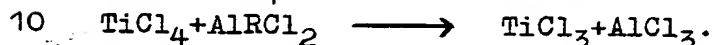


En conséquence, dans le produit de réaction de l'étape (a), le
 35 rapport molaire de TiCl_4 à AlR_2Cl sera compris dans ce cas
 entre 1 2 et 2,35, c'est-à-dire déjà partiellement dans l'inter-
 valle nécessaire pour l'étape (c). Le chauffage du produit de
 l'étape (a) à une température comprise entre 220 et 270°K , tou-

tefois, ne produit pas l'effet désiré selon l'invention. Il s'est révélé nécessaire d'ajouter dans l'étape (c) une quantité supplémentaire de $TiCl_4$ et de régler la quantité de AlR_2Cl , si nécessaire, pour qu'on obtienne l'effet désiré. Toutefois, en élevant la température après l'étape (a) à une valeur de plus de $290^\circ K$, il est possible de compléter la réduction selon l'équation :



Tout $TiCl_4$ restant sera réduit comme suit :



Une fois cette réduction terminée, la température doit être ramenée à une valeur comprise entre 220 et $270^\circ K$ (étape (b)). Ensuite, on conduit l'étape (c) en ajoutant à cette température au moins 5 % de la quantité de $TiCl_4$ utilisée dans l'étape (a), la quantité de AlR_2Cl étant réglée au niveau désiré.

Ainsi, dans l'étape (c), on ajoute une quantité supplémentaire de $TiCl_4$ et on la fait réagir avec un halogénure de dialcoylaluminium (AlR_2Hal), le rapport molaire de $TiCl_4$ à AlR_2Hal étant de préférence compris entre 1:0,65 et 1:0,85.

20 Un rapport $TiCl_4/AlR_2Hal$ très approprié est d'environ 1:0,75.

Il sera évident que pour le calcul de ce rapport, on doit tenir compte de toutes les quantités de $TiCl_4$ et de AlR_2Hal , c'est-à-dire les "quantités restantes" de l'étape (a) et les quantités ajoutées durant les étapes (b) et (c).

25 Si après l'étape (a) on complète la réduction en élevant la température à une valeur de plus de $290^\circ K$ et en la ramenant ensuite à une valeur comprise entre 220 et $270^\circ K$, la quantité restante de $TiCl_4$ et de AlR_2Hal sera plus petite (voir les équations données ci-dessus). Ces calculs ont seulement pour but de déterminer les quantités de corps en réaction à utiliser. Ils ne révèlent rien concernant la forme réelle dans laquelle $TiCl_4$ et AlR_2Hal sont présents.

30 Le rapport en poids entre le $TiCl_4$ ajouté dans l'étape (a) et le $TiCl_4$ ajouté dans l'étape (c) est généralement compris entre 90:10 et 10:90.

35 L'halogénure de dialcoylaluminium utilisé dans l'étape (c), si nécessaire, peut être ajouté à un moment commode quelconque, par exemple dans l'étape (a), durant l'étape (b) ou en

même temps que le TiCl_4 dans l'étape (c). On préfère introduire le AlR_2Hal à la fin de l'étape (b), mais avant l'addition de TiCl_4 dans l'étape (c). Le TiCl_4 est de préférence ajouté à une température et à une vitesse d'addition sensiblement constantes de manière que le rapport $\text{TiCl}_4/\text{AlR}_2\text{Hal}$ choisi compris entre 2:1 et 1:2 soit atteint en au moins une heure, mais pas en plus de 8 heures. Le TiCl_4 et le AlR_2Hal sont ajoutés commodément sous la forme d'une solution dans un alcane à des concentrations comprises entre 0,5 et 2 moles par litre, par exemple.

5 Des exemples d'alcanes utilisables ont été donnés ci-dessus.

10

Après achèvement de l'étape (c), la température du mélange de réaction est portée au-dessus de 290°K , de préférence au-dessus de 320°K . Durant le chauffage à des températures au-dessus de 320°K , une quantité considérable du TiCl_3 formé est transformée en la variété gamma, spécialement à des températures comprises entre 350 et 570°K , des températures comprises entre 370 et 450°K étant particulièrement appropriées.

15

Il est avantageux d'effectuer le chauffage à des températures de plus de 290°K progressivement, c'est-à-dire en une période d'au moins 2 heures. Par exemple, une période de 1 à 3 heures peut être adoptée pour chauffage à des températures comprises entre 240 et 295°K , une période de 30 minutes à 2 heures pour réaction à 295°K , une période de 1 à 3 heures pour chauffage à des températures comprises entre 295 et 430°K et une période de 30 minutes à 2 heures pour la transformation à 430°K . De préférence, une fois les réactions désirées terminées, le mélange est refroidi au-dessous de 350°K . Il est avantageux de maintenir les conditions de puissance spécifique d'agitation spécifiées ci-dessus aussi longtemps que la température du mélange réactionnel est au-dessous de 290°K , en particulier au-dessous de 350°K . Le gamma- TiCl_3 ainsi obtenu peut être lavé avec un alcane ou traité avec un trialkylaluminium ou une base de Lewis, par exemple de l'oxyde de butyle, de manière à rendre inoffensif tout dihalogénure d'alkylaluminium. Si on utilise un éther à cet effet, de préférence la quantité de cet éther ne dépasse pas 1 partie molaire pour 4 parties molaires de TiCl_3 , tandis que des quantités de 1 partie molaire d'éther pour 10 parties molaires de TiCl_3 peuvent encore être avantageusement utilisées.

20

25

30

35

Pour utilisation comme catalyseur de polymérisation, le gamma- TiCl_3 est commodément activé avec un monohalogénure de dialcoylaluminium. Le rapport molaire entre AlR_2Hal et TiCl_3 peut être compris entre 0,5:1 et 10:1, en particulier entre 2:1 et 5:1. Des quantités fraîches d'halogénure de dialcoylaluminium peuvent, si on le désire, être ajoutées encore durant la polymérisation.

Les groupes alcoyle du AlR_3 utilisé dans l'étape (a) et du AlR_2Hal utilisé dans l'étape (c) et dans l'activation du gamma- TiCl_3 peuvent être ramifiés ou non. En général, ils ne contiendront pas plus de 12 atomes de carbone. Des groupes éthyle sont préférés. L'halogène dans le AlR_2Hal est de préférence du chlore.

Il est souhaitable que, avant son utilisation dans la polymérisation, le catalyseur contenant du TiCl_3 soit mis en contact avec assez de propène dans un diluant liquide à une température inférieure à 335°K, en particulier entre 323 et 333°K, pour former au moins 0,1 g, de préférence 2 à 20 g de polymère par gramme de TiCl_3 . Commodément, une partie du monohalogénure de dialcoylaluminium utilisé pour l'activation est déjà ajoutée à ce stade de "prépolymérisation". Par exemple, on peut utiliser des quantités équimolaires de composés de l'aluminium et du titane. Durant la prépolymérisation, des pressions excessives, c'est-à-dire des pressions de propène de plus de 2 bars (rel) sont moins satisfaisantes.

La polymérisation au moyen des compositions à base de trichlorure de titane obtenues selon l'invention peut être conduite comme dans le cas de tous les procédés connus et classiques dans lesquels on utilise TiCl_3 comme catalyseur. Quand les termes polymérisation, polymériser et polymère sont utilisés ici, ils englobent aussi copolymérisation, copolymériser et copolymère.

Les hydrocarbures non saturés qui sont polymérisés selon l'invention sont en particulier l'éthène, le propène et des alcènes supérieurs, comme le butène-1 et le pentène-1. L'invention est importante aussi dans la polymérisation du styrène et de composés contenant plus d'une liaison non saturée, comme le butadiène et d'autres diènes conjugués ou non, et

solution de molarité 3,2 de AlEt_2Cl dans de l'isooctane. En une période de 30 minutes, on ajoute ensuite 260 mmoles de TiCl_4 sous la forme d'une solution de molarité 3,4 dans de l'isooctane. On chauffe ensuite le mélange de 243°K à 298°K en 1,5 heure, on l'agite à cette température pendant 16 heures. En une période de 1,5 heure, la température est portée à 433°K et maintenue à ce niveau pendant 1 heure. Le gamma- TiCl_3 ainsi obtenu est refroidi rapidement à la température ambiante et le liquide surnageant est rafraîchi quatre fois avec de l'isooctane.

(4) Polymérisation

Les polymérisations sont effectuées dans des réacteurs de 3 litres contenant initialement 1,5 litre d'alcoylat d'aviation. Les suspensions diluées de gamma- TiCl_3 des Exemples 1 et 2 et la solution de chlorure de diéthylaluminium sont ajoutées en quantités convenables pour donner des concentrations de Ti et de Al de 3 et de 6 mmoles par litre, respectivement. Du propène sec contenant 0,75 % en vol de H_2 est introduit à 343°K à une pression de 1,5 bar (rel). Après 3,5 heures, on arrête la polymérisation par addition de 100 cm^3 de n-butanol contenant 10 % en poids de HCl. La solution de polymère est ensuite lavée deux fois avec une solution aqueuse à 1 % de HCl et deux fois à l'eau, traitée à la vapeur d'eau dans un creuset d'extraction pour élimination des substances volatiles, filtrée et séchée. Le polymère préparé avec le catalyseur de l'Exemple 1 (production 141 g) a une viscosité intrinsèque de 3,7 dl/g, une masse volumique apparente de $0,27\text{ g/cm}^3$, un diamètre moyen de particules de $80\text{ }\mu\text{m}$ et une fluidité à l'état de poudre de 13 secondes/ 100 cm^3 . Le polymère obtenu avec le catalyseur de l'Exemple 2 (production 70 g) a une viscosité intrinsèque de 2,4 dl/g, une masse volumique apparente de $0,42\text{ g/cm}^3$, un diamètre moyen de particules de $150\text{ }\mu\text{m}$ et une fluidité à l'état de poudre de 12 secondes/ 100 cm^3 . Les polymères ne forment pas de poussière.

(5) Selon le mode opératoire de l'Exemple (4), on homopolymérise du propène en présence du catalyseur TiCl_3 obtenu selon l'Exemple (3). La production de polypropène est de 47 g de polymère/g TiCl_3 /h/atm, sa masse volumique apparente est de

0,36, la fluidité de la poudre est de 8 secondes pour 100 cm^3 , la viscosité intrinsèque est de 2,26 dl/g et la teneur en matières solubles est de 2,6 % (dans l'iso-octane à 353°K).

(6) Une homopolymérisation de propène est commencée en présence de $\gamma\text{-TiCl}_3$ obtenu selon l'Exemple (3). Les conditions générales sont telles que décrites dans l'Exemple (4), à ceci près que la pression de propène est de 4,5 bars (abs). L'homopolymérisation est continuée pendant 2,5 heures, le mélange réactionnel étant ensuite refroidi à 333°K . Ensuite, on remplace le propène par un mélange d'éthène et de propène (rapport molaire 50/50) sous la pression atmosphérique. Après 1,1 heure, on arrête la polymérisation et le polypropène "renforcé" résultant est isolé et séché comme décrit dans l'Exemple (4). On obtient une poudre de polymère ayant les propriétés suivantes : teneur en éthène du polymère total 6,3 % en poids; teneur en copolymère du polymère total 9,8 % en poids; teneur en éthène du copolymère 64 % en poids; viscosité intrinsèque 2,8 dl/g; limite élastique 28 MN/m^2 ; indice de fluidité à chaud 2,4 g/10 min.

(7) On répète l'Exemple (5), à ceci près que le catalyseur $\gamma\text{-TiCl}_3$ utilisé est lavé trois fois avec une solution à l'isooctane contenant 2 % en vol d'oxyde de butyle. Le polypropène résultant est obtenu à raison de 57 g/g $\text{TiCl}_3/\text{h/atm}$. Matières solubles 6,9 %, masse volumique apparente $0,37 \text{ g/cm}^3$, limite élastique $28,5 \text{ MN/m}^2$, fluidité de la poudre $7,5 \text{ s/100 cm}^3$.

(8) A des fins de comparaison, une composition à base de TiCl_3 est préparée comme décrit dans l'Exemple 1, la différence étant que le TiCl_4 utilisé dans l'étape (c) est ajouté déjà dans l'étape (a) à une température de 203°K . Le polymère préparé avec cette composition - obtenu par le mode opératoire de l'Exemple 4 à raison de 60 g - a une viscosité intrinsèque de 2,0 dl/g, une masse volumique apparente de $0,28 \text{ g/cm}^3$ et un diamètre moyen de particules de $50 \mu\text{m}$. La poudre contient une forte proportion de particules très fines et ne s'écoule pas du tout.

- REVENDEICATIONS -

- 1 - Un procédé pour la préparation d'une composition à base de trichlorure de titane utilisable dans la polymérisation d'hydrocarbures non saturés, procédé qui comprend les
- 5 étapes suivantes :
- (a) réduction de tétrachlorure de titane par addition d'au moins 0,9 partie molaire de tétrachlorure de titane à 1 partie molaire de trialcoylaluminium à une température inférieure à 220°K,
- 10 (b) élévation de la température à une valeur comprise entre 220 et 270°K,
- (c) addition dans cet intervalle de température d'une quantité supplémentaire de tétrachlorure de titane représentant au moins 5 % du $TiCl_4$ utilisé dans l'étape (a) et réglage, si
- 15 nécessaire, de la quantité totale de monohalogénure de dialcoylaluminium de manière qu'on obtienne un rapport molaire de $TiCl_4$ à l'halogénure de dialcoylaluminium compris entre 2:1 et 1:2 et
- (d) élévation ensuite de la température au-dessus de 290°K.
- 20 2 - Un procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que dans l'étape (a) on ajoute au moins 0,95 partie molaire de tétrachlorure de titane à 1 partie molaire de trialcoylaluminium.
- 3 - Un procédé selon la revendication 2, caractérisé
- 25 en ce que dans l'étape (a) on ajoute de 2,2 à 3,35 parties molaires de tétrachlorure de titane pour 1 partie molaire de trialcoylaluminium.
- 4 - Un procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que dans l'étape (a) on ajoute de 2,3 à 2,85 parties de
- 30 $TiCl_4$ pour 1 partie molaire de trialcoylaluminium.
- 5 - Un procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'étape (a) est effectuée à une température comprise entre 150 et 210°K.
- 6 - Un procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'étape (a) est effectuée dans
- 35 un hydrocarbure aliphatique.
- 7 - Un procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'étape (a) est conduite à une température inférieure

à 180°K dans un alcane ayant un point de congélation inférieur de 15°K à la température de réaction.

8 - Un procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que dans l'étape (a) on ajoute le TiCl_4 au trihalcoylaluminium en une période de 0,5 à 5 heures.

9 - Un procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la température du produit de réaction de l'étape (a) est portée à une valeur supérieure à 290°K et est ensuite ramenée à une valeur comprise entre 220 et 270°K (étape (b)).

10 - Un procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que dans l'étape (b) la température est portée à une valeur comprise entre 230 et 255°K.

11 - Un procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que dans l'étape (c) le rapport molaire de TiCl_4 à l'halogénure de dialcoylaluminium est compris entre 2:1 et 1:1,2.

12 - Un procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que ledit rapport molaire est compris entre 1:0,65 et 1:0,85 environ.

13 - Un procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le rapport en poids du TiCl_4 ajouté dans l'étape (a) au TiCl_4 ajouté dans l'étape (c) est compris entre 90:10 et 10:90.

14 - Un procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le monohalogénure de dialcoylaluminium est ajouté au mélange de réaction de l'étape (a) à la fin de l'étape (b), mais avant l'addition de TiCl_4 dans l'étape (c).

15 - Un procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que dans l'étape (c) on ajoute progressivement le TiCl_4 en 1 à 8 heures.

16 - Un procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que durant la préparation le mélange réactionnel est agité avec une puissance spécifique d'agitation de 80 à 800 W/m^3 .

17 - Un procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le trihalcoylaluminium et l'halo-

génure de dialcoylaluminium sont du triéthylaluminium et du chlorure de diéthylaluminium, respectivement.

5 18 - Un procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que dans l'étape (d) la température du mélange réactionnel est élevée de 370 à 450°K.

10 19 - Un procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la composition de l'étape (d) est mise en contact avec assez de propène dans un diluant liquide à une température comprise entre 323 et 333°K pour former de 2 à 20 g de polymère par gramme de $TiCl_3$.

20 - Les compositions à base de trichlorure de titane obtenues par un procédé selon l'une des revendications précédentes.

15 21 - Un procédé pour la polymérisation d'hydrocarbures non saturés, caractérisé en ce qu'on utilise une composition selon la revendication 20.

22 - Les polymères obtenus par le procédé selon la revendication 21.

PTO 03-2387

French Patent

Document No. 2,202,107

A Compound Based on Titanium Trichloride
[Composition a base de trichlorure de titane]
(Inventor Not Named)

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Washington, D.C.

April 2003

Translated by: Schreiber Translations, Inc.

<u>Country</u>	:	France
<u>Document No.</u>	:	2,202,107
<u>Document Type</u>	:	French Patent Application
<u>Language</u>	:	French
<u>Inventor</u>	:	Not given
<u>Applicant</u>	:	Shell International Research Maatschappij B.V.
<u>IPC</u>	:	C 08 f 1/28
<u>Application Date</u>	:	19730822
<u>Publication Date</u>	:	19740503
<u>Foreign Language Title</u>	:	Composition a base de trichlorure de titane
<u>English Title</u>	:	A Compound Based on Titanium Trichloride

A Compound Based on Titanium Trichloride

The present invention pertains to a procedure for the preparation of a compound based on titanium trichloride that can be used for the polymerization of unsaturated hydrocarbons, the compounds prepared in this matter, their use in polymerizations and the resulting polymers.

According to the patent USA No. 1,120,079, it is known that one can prepare a compound based on titanium trichloride by adding titanium tetrachloride to trialkylaluminum at a temperature less than 243°K and by subsequently bringing the temperature to above 353°K. With this very active catalyst, 1-alkenes, propene in particular, can be polymerized in order to yield stereo-specific products that have an obviously increased volumetric mass, which allows strong concentrations of polymer in the boiling state in a diluent. However, it has been found that polymer particles can have an irregular shape, with the result of insufficient fluidity of the polymer powder. In addition, such a powder is comprised principally of very fine particles, which yield a powder that forms a dust. These properties are a disadvantage for handling at the facility if the polymer powder must be sold as is, that is to say without any preliminary treatment in a plasticizing machine for the formation of

¹ Numbers in the margin indicate pagination in the foreign text.

THIS PAGE IS (SPT0)

extruding elements.

A procedure has now been found for the preparation of a compound based on TiCl_3 , which allows the preparation of stereo-specific polymers of alkenes that do not form a dust, with an obviously high volumetric weight, with a high yield. This procedure includes the following stages: (a) reduction of titanium tetrachloride by the addition of at least 0.9, preferably at least 0.95 and preferably from 2.2 to 3.35 molar parts of titanium tetrachloride to 1 molar part of trialkylaluminum at a temperature less than 220°K , (b) elevation of the temperature to a value between 220 and 270°K , (c) the addition in this temperature range of an additional quantity of titanium tetrachloride that represents at least 5% of the TiCl_4 used in stage (a) and adjustment, if necessary, of the total quantity of the dialkylaluminum mono-halogenide in such a manner that one can obtain a molar ratio of the TiCl_4 to the dialkylaluminum halogenide between 2:1 and 1:2, in particular between 2:1 and 1:1.2 and (d) subsequent elevation of the temperature to above 290°K . /2

The stage (a) is carried out at a temperature less than 220°K , conveniently in some diluents or inert solvents. The temperature can be as low as 120°K , a preferred range being that of 150 to 210°K . Before the introduction of TiCl_4 and AlR_3 , the reaction vessel, including its cover, is preferably cooled to the

THIS PAGE BLANK (USPTO)

desired reaction temperature of less than 220°K. The diluents and solvents are traditionally saturated hydrocarbons that are liquid at the desired reaction temperature (T), such as pentane, hexane and heptane. Aliphatic hydrocarbons and their mixtures are preferred. The atmospheric boiling point of the diluent or solvent is preferably between 290 and 400°K. In the lower part of the temperature range of the reaction in particular, that is below 180°K, one will preferably use alkenes having a solidification (freezing) point (at atmospheric pressure) below $(T-5)^{\circ}\text{K}$ and having at least two atoms of hydrogen attached to the same atom of carbon or to adjacent different atoms of carbon of the terminal carbon atoms of the longer carbon chain. The solidification point of these alkenes is preferably below $(T-15)^{\circ}\text{C}$. Some examples of diluents that can be used at low temperatures are n-butane, 2-methylbutane and n-pentane.

The TiCl_4 must be added progressively to the trialkylaluminum (AlR_3). The addition rate is determined mainly by the rate at which the reaction heat can be dissipated. However, even when the cooling is sufficient to maintain the low temperatures, the addition rate will have an influence on the properties of the TiCl_3 that is formed. It is advantageous that the addition be extended over a period of at least 15 minutes, preferably between 0.5 and 5 hours. The TiCl_4 can be added in the form of a continuous stream, but it is added in a more satisfactory way drop by drop by spraying or in a stream.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Vigorous stirring of the reaction mixture is desirable. In general the specific stirring rate determined after completing the addition of TiCl_4 must be maintained between 50 and 2000 watts per cubic meter (of the liquid content of the /3 reaction vessel), between 80 and 800 W/m^3 in particular. The stirring rate is determined by measuring the torque of the drive motor and speed of the motor, as described in Chemical Engineering Progress 46 (1950) 395-404 and 467-477. It is recommended that there be no deflectors in the reaction container. Preferably, one will use high speed stirring units, for example turbine stirring units, which scavenge a volume of less than 10% of the internal volume of the container in turn at a speed of terminations of more than 0.5 m/sec.

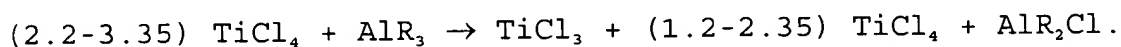
In stage (a), preferably from 2.3 to 2.85 molar parts of TiCl_4 and one molar part of AlR_3 are placed in contact below 220°K . Some initial quantities of AlR_3 that can be used are between 0.1 and 3, between 0.5 and 1 mole per liter in particular. The TiCl_4 , also, is preferably added in the form of a solution in liquid alkane, conveniently at a concentration between 1 and 3 moles per liter. Before being added, the TiCl_3 that has been diluted can be cooled, but preferably below 210°K , in such a manner as to prevent any precipitation of the solid TiCl_4 .

In stage (b), the reaction mixture temperature of stage (a) is brought to a value between 220 and 270°K , preferably between

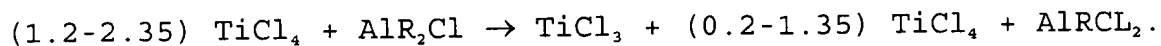
THIS P... (PTO)

230 and 255°K. It is desirable to maintain the specific stirring force during stages (b), (c) and (d) included in the indicated range from 50 to 2000 W/m³.

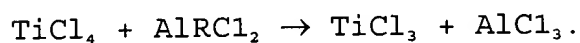
At temperatures less than 220°K the reduction of, for example, 2.2 to 2.35 molar parts of TiCl₄ by 1 molar part of trialkylaluminum is generally produced according to the equation:



Consequently, in the reaction product of stage (a), the molar ratio of TiCl₄ to AlR₂Cl will be in this case between 1.2 and 2.35, that is it is already partially in the range required for stage (c). Heating of the product of stage (a) to a temperature between 220 and 270°K, however, does not produce the effect desired according to the invention. It turns out to /4 be necessary to add in stage (c) an additional quantity of TiCl₄ and to regulate the quantity of AlR₂Cl, if necessary, so that one can obtain the desired effect. However, by raising the temperature after stage (a) to a value of more than 290°K, it is possible to complement the reduction according to the equation:



All of the TiCl₄ remaining will be reduced as follows:



Once this reduction is completed, the temperature must be brought to a value between 220 and 270°K (stage (b)). Next, one carries out the stage (c) by adding at this temperature at least 5% of the

THIS PAGE BLANK (USPTO)

quantity of TiCl_4 used in stage (a), the quantity of AlR_2Cl being regulated at the desired level.

Thus, in stage (c), one will add an additional quantity of TiCl_4 and one will cause it to react with a halogenide of dialkylaluminum (AlR_2Hal), the molar ratio of TiCl_4 to AlR_2Hal being preferably between 1:0.65 and 1:0.85. A very suitable ratio of $\text{TiCl}_4/\text{AlR}_2\text{Hal}$ is about 1:0.75.

It will be obvious that for the calculation of this ratio one must take into account all the quantities of TiCl_4 and of AlR_2Hal , that is to say that the "remaining quantities" of stage (a) and the quantities added during stages (b) and (c). If after stage (a) one completes the reduction by increasing the temperature to a value of more than 290°K and by then bringing it to a value between 220 and 270°K , the remaining quantity of TiCl_4 and of AlR_2Hal will be smaller (see the equations given earlier). These calculations only have the goal of determining the quantities of substance and reaction to be used. They do not reveal anything pertaining to the actual form in which TiCl_4 and AlR_2Hal are present.

The ratio by weight between the TiCl_4 added in stage (a) and the TiCl_4 added in stage (c) is generally between 90:10 and 10:90.

The halogenide of the dialkylaluminum used in stage (c), if necessary, can be added at any convenient time, for example in stage (a), during stage (b) or even at the same time as the TiCl_4 in stage (c). One prefers to introduce the AlR_2Hal at the

THIS PAGE BLANK (USPTO)

end of stage (b), but before the addition of TiCl_4 in stage (c).

The TiCl_4 is preferably added at a temperature and at a rate of addition that approximately constant in such a manner that the ratio $\text{TiCl}_4/\text{AlR}_2\text{Hal}$ that is selected between 2:1 and 1:2 are reached in at least one hour, but not in more than 8 hours. The TiCl_4 and the AlR_2Hal are added conveniently in the form of a solution in alkane at concentrations between 0.5 and 2 moles per liter, for example. Some examples of alkanes that can be used have been given earlier.

After completion of stage (c), the temperature of the reaction mixture is brought to above 290°K , preferably above 320°K . During the heating to temperatures above 320°K a considerable quantity of the TiCl_4 form is transformed into the gamma variety, especially at temperatures between 350 and 570°K , temperatures between 370 and 450°K being particularly suitable.

It is advantageous to carry out the heating at temperatures of more than 290°K gradually, that is to say in a period of at least 2 hours. For example, a period from 1 to 3 hours can be adopted for heating at temperatures between 240 and 295°K , the period of 1 to 3 hours for heating at temperatures between 295 and 430°K and a period from 30 minutes to 2 hours for the transformation at 430°K . Preferably, once the desired reactions are completed, the mixture is cooled to below 350°K . It is advantageous to keep the specific stirring force conditions as

THIS PAGE BLANK (USPTO)

specified earlier as long as the temperature of the reaction mixture is below 290°K, particularly below 350°K. The gamma-TiCl₄ thus obtained can be washed with an alkane or treated with a trialkylaluminum or a Lewis base, butyl oxide for example, in such a manner to make any alkyl aluminum dihalogenide harmless. If one uses an ether for this purpose, preferably the quantity of this ether does not exceed 1 molar part for 4 molar parts of TiCl₃, while quantities of 1 molar part of ether for 10 molar parts of TiCl₃ can also be advantageously used. /6

For use as a polymerization catalyst, the gamma-TiCl₃ is conveniently activated with a mono-halogenide of dialkylaluminum. The molar ratio between AlR₂Hal and TiCl₃ can be between 0.5:1 and 10:1, in particular between 2:1 and 5:1. Some fresh quantities of dialkylaluminum halogenide, can, if one so desires, be added even during the polymerization.

The alkyl groups of the AlR₂ used in stage (a) and the AlR₂Hal used in stage (c) and in the activation gamma-TiCl₃ can be branched or not. In general, they will not contain more than 12 atoms of carbon. Some ethyl groups are preferred. The halogen in the AlR₂Hal is preferably chlorine.

It is desirable that, before its use in polymerization, the catalyst containing the TiCl₃ be placed in contact with enough propane in a liquid diluent at a temperature less than 335°K, in particular between 323 and 333°K, in order to form at least 0.1 g, preferably 2 to 20 g of polymer per gram of TiCl₃.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Conveniently, one part of the mono-halogenide of dialkylaluminum used for the activation is already added at this stage of "pre-polymerization." For example, one can use equimolar quantities of compounds of aluminum and titanium. During the pre-polymerization, some excessive pressures, that is to say pressures of propene of more than two bars (relative) are less satisfactory.

The polymerization by means of compounds based on titanium trichloride obtained according to the invention can be carried out as in the case of all known and traditional procedures in which one uses $TiCl_3$ as the catalysts. When the terms polymerization, polymerize and polymer are used here, they also include co-polymerization, to co-polymerize and co-polymer.

The unsaturated hydrocarbons that are polymerized according to the invention are in particular ethane, propene and higher alkenes, such as butene-1 and pentene-1. The invention is also important in the polymerization of styrene and compounds that contain more than 1 unsaturated bond, such as butadiene and other dienes, conjugated or not, and in the co-polymerization of two ethylene compounds that are not saturated or more. The invention is particularly interesting for the homo-polymerization of propene and for the co-polymerization of ethane and propene. /7

The polymerization is produced normally in an inert liquid medium, that can also be carried out in a procedure without diluent. Particularly usable as solvents are diluents, hydrocarbons and halogenated hydrocarbons, the choice being

THIS PAGE BLANK (USPTO)

greater during the reduction at low temperature. The hydrocarbons can be aliphatic, cycloaliphatic or aromatic compounds, or can be of a mixed aliphatic and aromatic nature.

In general, suitable concentrations of the compound of titanium during the polymerization are between 0.1 and 20 milliatoms of titanium per liter (1 milliatom of titanium = 49 mg). Some stronger and weaker concentrations are possible, however.

The temperatures during the polymerization is generally between 290 and 365°K, preferably between 330 and 345°K. Pressure can also be an important factor in the polymerization of gaseous olefins. This pressure is traditionally between 1 and 50 bars and is rarely less than 1 bar absolute.

If one so desires, the polymerization can be carried out in the presence of substances, for example hydrogen, which lower the molecular weight of the polymer.

Examples

(1) Preparation of compounds based on TiCl_3

Compounds based on TiCl_3 are prepared in a glass reaction vessel having a capacity of 1 liter and a diameter less than approximately 9 cm. The reaction vessel is equipped with a turbine stirring unit with 6 blades that has a diameter of 5 cm and scavenges about 5% of the internal volume of the reaction vessel. In operation, the stirring unit furnishes a specific stirring force of 370/m³ at 500 rpm. All operations are carried out under nitrogen and in the absence of water, oxygen and

THIS PAGE BLANK (USPTO)

aromatic hydrocarbons. The solvent used is an aviation grade alkylate that has a range of distillation of 373 to 385°K. /8 The reaction vessel, including its cover, is cooled to 203°K and loaded with 248 cm³ of a solution containing 108 mmoles of triethylaluminum. In a period of 4 hours, 133 cm³ of a solution containing 300 mmoles of TiCl₄ are added drop by drop (ratio Ti/Al = 2.77). One next allows the reaction vessel temperature to rise to 24°K in one hour. Next, one adds 128 cm³ of a solution containing 219 mmoles of diethyl aluminum chloride, which has been previously cooled to 243°K. Finally, over a period of 3 hours, one adds drop by drop 61 cm³ of a solution containing 100 mmoles of TiCl₄. The ratio of TiCl₄ used in stage (a) to the TiCl₄ used in stage (c) is 3:1. Some of the TiCl₄ used in stage (a), a quantity of 300-108 - 192 mmoles remains unaltered, while 108 mmoles of AlEt₂Cl are formed. With the added 219 mmoles, there are 27 mmoles of AlEt₂Cl available in stage (c), which furnish a ratio of TiCl₄/AlEt₂Cl of 292/327 = 1:1.11. By maintaining the specific stirring conditions mentioned earlier, one can allow the reaction mixture to reheat to 280°K over a period of 8 hours, and one keeps it at this temperature for 1 hour, one heats it to 428°K for 3 hours, one keeps it at 428°K for 1 hour and next one cools it to 293°K in 0.5 hours. The gamma-TiCl₃, thus obtained is diluted to a concentration of 50 mmoles per liter.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(2) One repeats example 1, the difference being an intermediate heating after stage (a). After addition of the solution to TiCl_4 to the solution of AlEt_3 at 208°K , one heats the reaction mixture to 324°K over a period of 40 minutes and then one cools it to 243°K over 20 minutes. Next, one carries out stages (c) and (d) as described in example 3. The molar ratio of the quantities of TiCl_4 used in the stages (a) and (c) is 1:9; the molar ratio of TiCl_4 at AlEt_2Cl in stage (c) is 4:3.

(3) Approximately as described in example (1), one adds 140 mmoles of TiCl_4 over 30 minutes to 140 mmoles of AlEt_3 at 173°K . The TiCl_4 and AlEt_3 are dissolved in some n-pentane at concentrations of 1.7 and 0.8 mole per liter, respectively. The reaction mixture is then heated to 243°K over a period of 1 hour, after which one adds 146 mmoles of a solution with molarity $\frac{1}{9}$ 3.2 of AlEt_2 in isooctane. Over a period of 30 minutes one then adds 260 mmoles of TiCl_4 in the form of a solution with molarity 3.4 in isooctane. Next one heats the mixture from 243°K to 298°K in 1.5 hours, one stirs it at this temperature for 16 hours. Over a period of 1.5 hours the temperature is brought to 433°K and kept at this level for 1 hour. The gamma- TiCl_3 that is obtained is cooled quickly to ambient temperature and the surface liquid is replenished 4 times with the isooctane.

(4) Polymerization

The polymerization reactions are carried out in 3 liter

THIS PAGE BLANK (USPTO)

reaction vessels that initially contain 1.5 liters of aviation alkylate. The diluted suspensions of gamma-TiCl₃ of examples 1 and 2 and the solution of diethyl aluminum are added in suitable quantities to give concentrations of Ti and of Al of 3 and 6 mmoles per liter respectively. Some dry propene containing 0.75% by volume of H₂ is introduced at 343°K° at a pressure of 1.5 bars (relative). After 3.5 hours one halts the polymerization by the addition 100 cm³ of n-butanol that contains 10% by weight of HCl.

The polymer solution is then washed two times with aqueous solution with 1% HCl and two times in water, treated with water vapor in an extraction crucible for elimination of the volatile substances, filtered and dried. The polymer prepared with the catalyst of example 1 (production of 141 g) has an intrinsic viscosity of 3.7 dl/g, and apparent volumetric weight of 0.27 g/cm³, and average diameter of particles of 80 microns and fluidity in the powder state of 13 seconds/100 cm³. The polymer obtained with the catalyst of example 2 (production of 70 g), has an intrinsic viscosity of 2.4 dk/g, and apparent volumetric weight of 0.42 g/cm³, an average particle diameter of 150 microns and a fluidity in the powder state of 12 seconds/100 cm³. The polymers do not form a dust.

(5) Based on the operating mode of example (4), one homopolymerizes propene in the presence of the catalyst TiCl₃ obtained according to example (3). The production of polypropene is 47 g of polymer/g TiCl₃ of TiCl₃/h/atm, its apparent volumetric weight is 0.36, the fluidity of the powder is 8 seconds /10

THIS PAGE BLANK (USPTO)

per 100 cm³, the intrinsic viscosity is 2.26 dl/g and the content of soluble materials is 2.6% (in iso-octane at 353°K).

(6) A homo-polymerization of propene is initiated in the presence of gamma-TiCl₃ obtained according to example (3). The general conditions are those as described in example (4), except that the pressure of propene is 4.5 bars (absolute). The homo-polymerization is continued for 2.5 hours, the reaction mixture then being cooled to 333°K. Next, one replaces the propene by a mixture of ethane and propene (molar ratio 5/050) under atmospheric pressure. After 1.1 hour, one stops the polymerization and the "strengthened" polypropene that results is insulated and dried as described in example (4). One obtains a powder of polymer material having the following properties: content of ethane of the total polymer 6.3% by weight; content of co-polymer of the total polymer 9.8% by weight; content of ethane of the co-polymer 64% by weight; intrinsic viscosity 2.8 dl/g/elastic limit 28 MN/m²; index of fluidity in the war state 2.4 g/10 min.

(7) One repeats the example (5), except that the catalyst gamma-TiCl₃ used is washed three times with a solution in iso-octane that octane that contains 2% by volume of butyl oxide. The resulting polypropene is produced at a rate of 57 g/g TiCl₃/h/atm. Soluble materials are 6.9%, apparent volumetric weight is 0.37 g/cm³, elastic limit is 28.5 MN/m², fluidity of the powder is 7.5 s/100 cm³.

(8) For purposes of comparison a composition based on TiCl₃ is

THIS PAGE BLANK (USPTO)

prepared as described in example 1, the only difference being that the TiCl_4 used in stage (c) is already added in stage (a) at a temperature of 203°K . The polymer prepared with this composition - obtained by the operating mode of example 4 at the rate of 60 g - has an intrinsic viscosity of 2.0 dl/g, and apparent volumetric weight of 0.28 g/cm^3 and an average particle diameter of 50 microns. The powder contains a high proportion of very fine particles and does not flow at all. /11

CLAIMS

1. A procedure for the preparation of a compound based on titanium trichloride that can be used for the polymerization of unsaturated hydrocarbons, a procedure that includes the following stages:

(a) reduction of titanium tetrachloride by the addition of at least 0.9 molar parts of titanium tetrachloride to 1 molar part of trialkylaluminum at a temperature less than 220°K ;

(b) elevation of the temperature to a value between 220 and 270°K ;

(c) addition in this temperature range of an additional quantity of titanium tetrachloride that represents at least 5% of the TiCl_4 used in stage (a) and regulation, if necessary, of the total quantity of the dialkylaluminum mono-halogenide in such a manner that one obtains a molar ratio of TiCl_4 to the halogenide of dialkylaluminum between 2:1 and 1:2 and

(d) next, elevation of the temperature to about 290°K .

THIS PAGE BLANK (USPTO)

2. A procedure according to claim 1 characterized in that in stage (a) one adds at least 0.95 molar parts of titanium tetrachloride to one molar part of trialkylaluminum.

3. A procedure according to claim 2 characterized in that in stage (a) one adds from 2.2 to 3.35 molar parts of titanium tetrachloride for every 1 molar part of trialkylaluminum.

4. A procedure according to claim 3 characterized in that in stage (a) one adds from 2.3 to 2.85 parts of TiCl_4 for 1 molar part of trialkylaluminum.

5. A procedure according to one of the preceding claims characterized in that stage (a) is carried out at a temperature between 150 and 210°K.

6. A process according to one of the preceding claims characterized in that the stage (a) is carried out in an aliphatic hydrocarbon.

7. A procedure according to claim 6 characterized in that the stage (a) is carried out at a temperature less than 180°K in an alkane having a consolidation point less than 15°K at the reaction temperature. /12

8. A procedure according to one of the preceding claims characterized in that stage (a) one adds the TiCl_4 to the trialkylaluminum over a period of 0.5 to 5 hours.

9. A procedure according to one of the preceding claims characterized in that temperature of the reaction product of stage (a) is brought to a value greater than 290°K and is then

THIS PAGE BLANK (USPTO)

brought to a value between 220 and 270°K (stage (b)).

10. A procedure according to one of the preceding claims characterized in that in stage (b) the temperature is brought to a value between 230 and 255°K.

11. A procedure according to one of the preceding claims characterized in that in stage (c) the molar ratio of TiCl_4 to the halogenide of dialkylaluminum is between 2:1 and 1:1.2.

12. A procedure according to claim 11 characterized in that the said molar ratio is between 1:0.65 and 1:0.85 approximately.

13. A procedure according to one of the preceding claims characterized in that the ratio by weight of the TiCl_4 added in stage (a) to the TiCl_4 added in stage (c) is between 90:10 and 10:90.

14. A procedure according to one of the preceding claims characterized in that the mono-halogenide of dialkylaluminum is added to the reaction mixture of stage (a) at the end of stage (b), but before the addition of TiCl_4 in stage (c).

15. A procedure according to one of the preceding claims characterized in that stage (c) one adds gradually the TiCl_4 over 1 to 8 hours.

16. A procedure according to one of the preceding claims characterized in that during the preparation the reaction mixture is stirred with a specific stirring force from 80 to 800 w/m^3 .

17. A procedure according to one of the preceding claims characterized in that the trialkylaluminum and the halogenide of dialkylaluminum are triethylaluminum and the chloride of diethyl

THIS PAGE BLANK (USPTO)

aluminum, respectively.

/13

18. A procedure according to one of the preceding claims characterized in that in stage (d) the temperature of the reaction mixture is raised from 370 to 450°K.

19. A procedure according to one of the preceding claims characterized in that composition of stage (d) is placed in contact with enough propene in a liquid diluent at a temperature between 323 and 333°K to form from 2 to 20 g of polymer per gram of TiCl_3 .

20. The compounds based on titanium trichloride obtained by a procedure according to one of the preceding claims.

21. A procedure for the polymerization of unsaturated hydrocarbons, characterized in that one uses a compound according to claim 20.

22. The polymers obtained by the procedure according to claim 21.

THIS PAGE BLANK (USPTO)